

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月7日(07.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/047722 A1

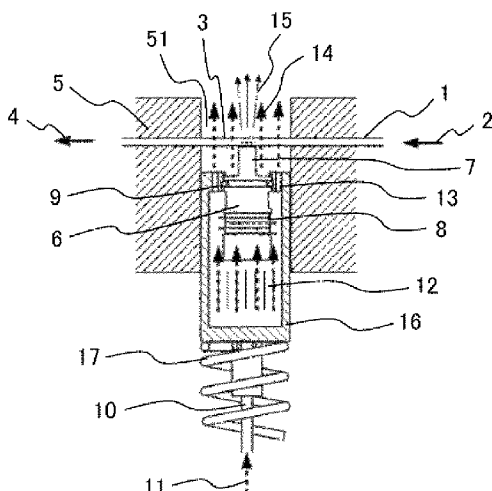
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/62 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032484
- (22) 国際出願日: 2022年8月30日(30.08.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立ハイテク
(HITACHI HIGH-TECH CORPORATION) [JP/
JP]; 〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目
17番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮坂 徹(MIYASAKA Tooru); 〒1008280
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式
会社日立製作所内 Tokyo (JP). 照井 康(TERUI
Yasushi); 〒1056409 東京都港区虎ノ門一丁目
17番1号 株式会社日立ハイテク内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポレール弁理士法人(POLAIRE I.P.C.);
〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三
丁目3番5号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: LIQUID ATOMIZING DEVICE AND ANALYSIS DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 液体霧化装置及びそれを用いた分析装置

図 1A



(57) Abstract: A liquid atomizing device that continuously atomizes liquid samples of a plurality of types which are continuously supplied thereto, wherein different liquid samples are prevented from mixing with one another. This liquid atomizing device comprises: a liquid supply part that has a liquid passage; and an ultrasonic wave vibration unit that is positioned so as to be in contact with the liquid supply part, wherein the liquid supply part has a fine hole communicating the interior and the exterior of the liquid passage, the ultrasonic wave vibration unit is configured so as to apply vibrations to a liquid flowing through the liquid passage, and the liquid is discharged as fine droplets from the fine hole.

(57) 要約: 連続的に供給される複数種類の液体試料を連続的に霧化する液体霧化装置において、異なる液体試料が互いに混ざり合うことを防止する。液体流路を有する液体供給部と、液体供給部に接触するように配置された超音波振動ユニットと、を備える液体霧化装置であって、液体供給部は、液体流路の内部と外部とを連通する微細孔を有し、超音波振動ユニットは、液体流路を流れる液体に振動を付与するように構成され、液体は、微細孔から微小液滴として放出される。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：液体霧化装置及びそれを用いた分析装置

技術分野

[0001] 本開示は、液体霧化装置及びそれを用いた分析装置に関する。

背景技術

[0002] 様々な試料成分を有する液体試料中の成分を分析する装置などでは、液体試料を噴霧し微小液滴化し、溶媒成分を気化除去して試料の溶質成分を微粒化し、分析部などに導入する方法が用いられる。このような方法で分析をする装置の代表例としては、液体クロマトグラフ質量分析装置がある。

[0003] 液体クロマトグラフ質量分析装置では、液体クロマトグラフで分離した種々の成分を有する液体試料を微小液滴化し、イオン源において帯電・加熱気化することで、溶質成分のイオンを生成する。そして、イオン化した溶質成分を質量分析装置に導入し、質量電荷比ごとに分離して成分を同定する。このような分析装置における液体試料の微小液滴化には、通常、ガススプレー法が用いられている。ここで、ガススプレー法とは、液体に高速のガス噴流を当てることで液体を引きちぎり、微小液滴化し噴霧する方法をいう。

[0004] イオン源では、液体試料を直径数 μm 程度の非常に小さい液滴にする必要があるため、噴出速度数百 m/s に及ぶ超高速ガス流によるガススプレーが用いられる。

[0005] 超音波振動子を用いる霧化装置としては、次のものがある。

[0006] 特許文献1には、液体クロマトグラフィの溶離液を高圧ガスネブライザーを用いて超音波振動子表面に噴霧して付着させ、超音波振動子の作用で極めて細かい霧を作らせて質量分析装置へ導入する構成が開示されている。

[0007] 特許文献2には、質量分析システムにおいて、試料を含む溶液をサンプルボトルに入れ、サンプルボトルを固定具上に固定し、サンプルボトルは、容器の液体と接触するように固定され、超音波振動子に電圧を印加することにより、サンプルボトルの溶液を霧化させる装置が開示されている。

[0008] 特許文献3には、シングルホーン型振動体と、この振動体の霧化面に配置された無数の微小孔を有するメッシュ部材と、振動体の霧化面に液体を供給する給液装置とを備え、メッシュ部材は、コイル状のバネにより振動体の霧化面に接触するように押圧され、振動体とメッシュ部材の相乗作用により、薬液がメッシュ部材で霧化される噴霧装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平11-051902号公報

特許文献2：特開2015-031650号公報

特許文献3：特開2001-149473号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 液体クロマトグラフ質量分析装置においては、液体クロマトグラフから分析対象の複数種類の液体試料が直径数百 μm 以下の細管を通して連続的に供給される。供給される各液体試料の量は、数百 μL 以下と極めて少量である。質量分析装置に用いる液滴生成装置においては、これらの液体試料を、互いに混ざり合うことなく連続的に微小液滴となるようにし、分析部に供給することが求められる。

[0011] イオン源において用いられるガスパレーの超高速ガス流によって形成された液滴は、超高速で噴霧されることから、帯電や加熱気化などのプロセスで必要なエネルギーが大きく、これらのプロセスを行う時間が短くなる。このため、これらのプロセスの安定化という点でも課題がある。

[0012] また、液体試料が高速かつ大量のガス流の中で微小液滴化しているため、質量分析装置に導入できる試料液滴は、供給される液体試料のうちのごく一部となり、大部分の試料が使用されずに排出されることになる。

[0013] 特許文献1に記載の構成においては、ネブライザーにおいて高圧ガスを用いるため、大量のガスを使用する。

[0014] 特許文献2に記載の装置においては、試料を含む溶液をサンプルボトルに入れ、サンプルボトルを固定具上に固定するという作業を必要とし、種類が異なる溶液を対象とする場合には、分析の自動化に際して必要なプロセスが多くなると考えられる。

[0015] 特許文献3に記載の噴霧装置においては、種類が異なる液体を対象とする場合には、メッシュ部材及びコイル状のバネに付着した残液を洗浄する必要があると考えられる。

[0016] 本開示の目的は、連続的に供給される複数種類の液体試料を連続的に霧化する液体霧化装置において、異なる液体試料が互いに混ざり合うことを防止することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本開示の液体霧化装置は、液体流路を有する液体供給部と、液体供給部に接触するように配置された超音波振動ユニットと、を備え、液体供給部は、液体流路の内部と外部とを連通する微細孔を有し、超音波振動ユニットは、液体流路を流れる液体に振動を付与するように構成され、液体は、微細孔から微小液滴として放出される。

発明の効果

[0018] 本開示によれば、連続的に供給される複数種類の液体試料を連続的に霧化する液体霧化装置において、異なる液体試料が互いに混ざり合うことを防止することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1A]実施例1の液体霧化装置を示す要部断面図である。

[図1B]図1Aの貫通孔横断部3及び超音波振動ユニット6を示す要部上面図である。

[図1C]図1Bの貫通孔横断部3及び超音波振動ホーン7を示す要部上面図である。

[図2A]実施例2の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[図2B]実施例2の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[図2C]実施例2の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[図2D]実施例2の薄板状の流路板を示す上面図である。

[図2E]図2Dの流路板27の流路を示す断面図である。

[図2F]図2Eの部分拡大断面図である。

[図3A]実施例2の液体霧化装置を示す縦断面図である。

[図3B]図3Aの液体霧化装置を上方から見た縦断面図である。

[図4A]実施例3の薄板状の流路板を示す上面図である。

[図4B]実施例3の薄板状の流路板の変形例を示す断面図である。

[図5A]実施例4の液体霧化装置を示す要部断面図である。

[図5B]実施例4の液体霧化装置の変形例を示す要部断面図である。

[図6]実施例5の分析装置を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本開示に係る実施例について、図面を用いて説明する。

実施例 1

[0021] 図1Aは、実施例1の液体霧化装置を示す要部断面図である。

[0022] 本図に示す液体霧化装置は、液体試料2を供給する液体配管1（液体供給部）と、液体配管1を支持する液体配管支持部5（液体供給部支持ブロック）と、超音波振動ユニット6と、超音波振動ユニット6を支持する超音波振動ユニット支持ブロック16と、霧化した液滴を搬送する搬送ガス11を供給する搬送ガス供給管10と、を備えている。

[0023] 液体配管支持部5は、超音波振動ユニット6を設置するための貫通孔51を有する。液体配管1は、貫通孔51を横切るように配置されている。このため、液体配管1の一部は、液体配管支持部5に接触していない状態である。言い換えると、液体配管1の一部は、貫通孔51の内部に浮遊した状態である。このように、貫通孔51の内部に位置する液体配管1の一部は、貫通

孔横断部 3 を構成している。この場合、貫通孔横断部 3 は、液体流路を有する液体供給部であると言えることができる。

[0024] 貫通孔横断部 3 の中央部には、微細孔が形成されている。

[0025] 超音波振動ユニット 6 は、ボルト締めランジュバン型振動子（BLT）であり、4 枚の圧電素子 8 が電極を挟んでボルト締め固定された構成を有する。超音波振動ユニット 6 の先端部には、直径が圧電素子 8 よりも細い超音波振動ホーン 7 が設けられている。圧電素子 8 の振動は、超音波振動ホーン 7 に伝達され、共振増幅され、超音波振動ホーン 7 が長さ方向（図中上下方向）に伸縮振動するようになっている。

[0026] 超音波振動ユニット 6 は、超音波振動ユニット支持部材 9 を介して超音波振動ユニット支持ブロック 16 に支持されている。超音波振動ユニット支持部材 9 は、ゴム製の弾性体リング等が好適である。これにより、超音波振動ユニット 6 の振動が超音波振動ユニット支持ブロック 16 に伝わるのを抑制している。

[0027] 超音波振動ユニット支持ブロック 16 は、押付ばね 17（押付力付与部）で図中上方に向かう力が付与されている。これによって、超音波振動ホーン 7 の先端部が貫通孔横断部 3 の微細孔形成部の裏側に密着するように構成される。この状態で超音波振動ユニット 6 を超音波振動させることで、超音波振動ホーン 7 の先端部の振動を貫通孔横断部 3 に伝えることができ、貫通孔横断部 3 の液体試料が微細孔形成部の微細孔より微小液滴 15 となって噴出する。

[0028] なお、押付力付与部は、ばね以外の弾性体で構成されていてもよく、油圧等を利用するものであってもよい。また、押付圧力を調節できるようにねじ止めしてもよい。

[0029] 超音波振動ユニット支持ブロック 16 の内部には、整流板 12 が設置され、その上方に超音波振動ユニット 6 が設置されている。超音波振動ユニット支持ブロック 16 の下面には、搬送ガス供給管 10 が接続され、そこから搬送ガス 11 が供給されるように構成されている。

- [0030] 搬送ガス供給管 10 から超音波振動ユニット支持ブロック 16 内に供給された搬送ガス 11 は、整流板 12 により略一様な流れとなり、超音波振動ユニット 6 の周囲を流れた後、搬送ガス噴出孔 13 より貫通孔 51 に噴出する。超音波振動ユニット 6 の周囲に搬送ガス 11 を流すことで、超音波振動ユニット 6 の冷却効果も得られる。
- [0031] 微細孔形成部 18 より噴出された微小液滴 15 は、搬送ガス噴出孔 13 より噴出する搬送ガス 14 に取り囲まれるようにして搬送される。噴霧に合わせて搬送ガス 14 を流すことで、微小液滴 15 が一定方向に流れるようにし、周辺の気流の影響を抑制することができる。
- [0032] 図 1 B は、図 1 A の貫通孔横断部 3 及び超音波振動ユニット 6 を示す要部上面図である。
- [0033] 図 1 B においては、図 1 A に示す貫通孔 51 に挿入された超音波振動ユニット 6 と、貫通孔横断部 3 とを上方から見た構成を示している。言い換えると、図 1 A に示す液体霧化装置から噴霧される液滴の進行方向に対して反対の方向に見た構成を示している。
- [0034] 貫通孔横断部 3 の下側には、超音波振動ホーン 7 が接している。貫通孔横断部 3 の上側（図 1 A の液体配管 1 の側面の一部）には、微細孔形成部 18 が設けられている。超音波振動ユニット 6 の周囲には、複数の搬送ガス噴出孔 13 が設けられている。具体的には、上方から見ると、搬送ガス噴出孔 13 は、貫通孔横断部 3 の微細孔形成部 18 を取り囲むように 12 孔配置されている。
- [0035] 図 1 C は、図 1 B の貫通孔横断部 3 及び超音波振動ホーン 7 を示す要部上面図である。
- [0036] 図 1 C に示すように、貫通孔横断部 3 の上側には、微細孔形成部 18 が設けられている。微細孔形成部 18 には、多数の微細孔 19 が設けられている。微細孔形成部 18 の反対側（貫通孔横断部 3 の下側）には、超音波振動ホーン 7 が接している。
- [0037] 超音波振動ホーン 7 が発生する超音波振動を貫通孔横断部 3 に与えること

により、液体配管 1 内に供給された液体試料 2（図 1 A）が微細孔形成部 18 の微細孔 19 から噴出し霧化される。霧化されなかった残液 4 は、液体配管 1 の下流側に排出される。

[0038] 微細孔 19 から噴出する液滴の径は、超音波振動ユニットの振動周波数と、微細孔 19 の最狭部直径とに依存する。例えば、直径数 μm の微小液滴を形成するためには、振動周波数を 100 kHz 前後（数十～数百 kHz）とし、微細孔 19 の最狭部直径を 10 μm 以下にすることが必要である。本実施例では、振動周波数を 155 kHz とし、微細孔 19 の最狭部直径を 4 μm とすることで、平均粒径（直径）が 10 μm 以下の微小液滴が噴霧できることを確認した。

[0039] 超音波霧化で噴出される液滴は、エアスプレー法に比較して噴出速度が遅い。特に、直径の小さい微小液滴は、周辺の気体対流の影響を受けやすい。そこで、本実施例の液体霧化装置では、上述のとおり、微小液滴 15 の噴霧に合わせて搬送ガス 14 を流すことで、微小液滴 15 が一定方向に流れるようにし、周辺の気流の影響を受けにくくしている。

[0040] また、搬送ガスとして窒素ガスなどの不活性ガスなどを使用することで、引火性の高い液体を噴霧する場合に、液滴の着火などを防止することもできる。

実施例 2

[0041] 本実施例において実施例 1 と異なる点は、主として、微細孔形成部を設けた部材の構成である。実施例 1 においては、断面が円形の液体配管に微細孔形成部を設けている。一方、実施例 2 においては、円板状部材を重ねることにより液体流路を形成している。霧状の微小液滴を一方向（例えば、図 1 A では上方）に流すための構成及び超音波振動ホーンを密着させることを考慮すると、板状の部材を用いて流路を構成することが望ましい。板状の部材の方が容易に超音波振動ホーンを密着させることができるからである。また、板状の部材は、超音波振動ホーンから液体に振動を伝える方向、言い換えると、液体に接する板の厚さを薄くすることが容易であり、液体に振動を伝え

やすい点でも望ましい。

[0042] 図 2 A は、本実施例の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[0043] 本図においては、流路板の上部を構成する微細孔形成薄板 20（メッシュ形成薄板）を示している。微細孔形成薄板 20 には、微細孔形成部 118、搬送ガス用貫通孔 26 及び固定用貫通孔 23 が設けられている。

[0044] 図 2 B は、本実施例の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[0045] 本図においては、流路板の中間部を構成する流路形成薄板 21 を示している。流路形成薄板 21 には、流路用スリット 24、搬送ガス用貫通孔 26 及び固定用貫通孔 23 が設けられている。

[0046] 図 2 C は、本実施例の液体霧化装置に用いる流路板の構成要素を示す上面図である。

[0047] 本図においては、流路板の下部を構成する供給・排出孔形成薄板 22 を示している。供給・排出孔形成薄板 22 には、液体供給用孔 25 a（供給口）、液体排出用孔 25 b（排出口）、搬送ガス用貫通孔 26 及び固定用貫通孔 23 が設けられている。

[0048] 以上のように、図 2 A～2 C に示す薄板状部材は、加工により形成された貫通孔等を有する。

[0049] 本実施例では、これらの三枚の薄板状部材を積層し接合することで、内部に液体流路を備えた一枚の薄板状の流路板を製作した。これらの三枚の薄板状部材は、外形寸法が同一である。これらの三枚の薄板状部材には、周辺部に 6 つの大きな固定用貫通孔 23 が、中央部に 4 つの小さい搬送ガス用貫通孔 26 が設けられている。固定用貫通孔 23 及び搬送ガス用貫通孔 26 はそれぞれ、三枚の薄板状部材を重ねたときに一致する位置に設けられている。そして、固定用貫通孔 23 及び搬送ガス用貫通孔 26 はそれぞれ、接合一体化した際に貫通孔となる。

[0050] 固定用貫通孔 23 は、積層し接合して作製した流路板の固定支持に用いら

れる。一方、搬送ガス用貫通孔 26 は、霧状の微小液滴の周囲に搬送用ガスを供給するものである。

[0051] 図 2D は、図 2A、2B 及び 2C に示す 3 枚の板材を積層し接合して形成した薄板状の流路板を示す上面図である。

[0052] 図 2E は、図 2D の流路板 27 の流路を含む断面を示したものである。

[0053] 図 2E に示すように、流路板 27 は、微細孔形成薄板 20 と供給・排出孔形成薄板 22 との間に流路形成薄板 21 が挟み込まれた構成を有する。流路用スリット 24 は、液体流路を構成する。流路用スリット 24 は、その両端において液体供給用孔 25a 及び液体排出用孔 25b と連通している。また、流路用スリット 24 は、微細孔形成部 118 の微細孔に連通している。すなわち、流路板 27 は、片側の壁面を構成する微細孔形成薄板 20 にメッシュ構造を有している。これにより、液体流路に液体を液体供給用孔 25a から供給し、液体流路を通過する液体の一部を微細孔から微小液滴として霧化することができ、霧化されずに残った液体を液体排出用孔 25b から排出することができる。

[0054] 言い換えると、接合により形成された流路板 27 の内部には、薄く細長い流路である液体流路が形成される。液体流路の幅は、流路用スリット 24 の幅に等しく、流路高さは、流路形成薄板 21 の厚さに等しい。本実施例では、微細孔形成薄板 20、流路形成薄板 21 及び供給・排出孔形成薄板 22 として 50 μm 厚のステンレス板を用いている。流路形成薄板 21 に形成した流路用スリット 24 の幅は 1 mm としている。したがって、流路断面積は 0.05 mm^2 となる。これは、内径 0.25 mm の 1/16 inch チューブ管とほぼ同じ流路断面積である。なお、図 2E に示す流路高さは、流路形成薄板 21 の板厚と同じ 50 μm になるが、流路構成等を明瞭にするため、幅方向に比べて厚さ方向を拡大して示している。

[0055] 図 2F は、図 2E の部分拡大断面図である。

[0056] 図 2F においては、流路板 27 の微細孔形成薄板 20 側の中央部に設けた微細孔 119 の断面を示している。

- [0057] 本図に示すように、微細孔形成薄板 20（図中の上側の壁面）には、微細孔 119 が多数配置されている。本実施例においては、微細孔 119 は、最狭部直径が $4\ \mu\text{m}$ であり、液体流路の中央部の幅 $1\ \text{mm}$ × 長さ $2\ \text{mm}$ の領域に千鳥配置 $75\ \mu\text{m}$ 間隔で 388 孔設けた。
- [0058] 微細孔 119 の加工には、各種レーザによる加工方法や電鍍加工などの各種微細孔加工法が利用できる。本実施例では、ステンレス鋼製の薄板に YAG レーザにより微細孔加工を施した。YAG レーザで微細孔を加工する場合、レーザ照射側の方が径が大きくなる。
- [0059] 直径が小さい液滴を安定に噴霧するには、微細孔 119 の最狭部（直径 $4\ \mu\text{m}$ ）を外表面側に配置することが必要である。このため、本実施例においては、図 2F に示すような配置としている。
- [0060] 微細孔加工の方法として、電鍍加工は、YAG レーザ加工より精密な微細孔加工が可能である。しかしながら、電鍍加工は、生産性やコストの点では YAG レーザ加工に劣る。また、ステンレス鋼への微細穴加工は難しく、多くの場合、Ni 系材料が選定される。このように、微細孔形成薄板 20 の作製に用いる微細孔加工の方法については、使用する液体試料や加工する材料なども考慮し、目的に合わせた加工方法を選定することが必要となる。
- [0061] 微細孔形成薄板 20、流路形成薄板 21 及び供給・排出孔形成薄板 22 は、拡散接合により一体化している。拡散接合は、接着剤などを用いないことから、溶剤などの液体を流路に流しても、液体中に接着剤などの不純物が溶け出す心配がない。しかし、拡散接合は高温で接合を行うために、使用する材料に制限があるとともに、接合する材料の種類が異なる場合は反りが生じやすいという問題もある。
- [0062] 本実施例においては、微細孔形成薄板 20、流路形成薄板 21 及び供給・排出孔形成薄板 22 の厚さを 3 枚とも $50\ \mu\text{m}$ としているが、3 枚の板厚は、必ずしも同一である必要はなく、液体流路の断面の高さや超音波加振した際の振動のしやすさなどを考慮して選定すればよい。接合方法や板厚についても、使用する液体試料や加工する材料なども考慮して、それに合わせた加

工方法を選定することが必要であり、本実施例は、一例を示したものであることは言うまでもない。

[0063] 図3Aは、本実施例の液体霧化装置を示す縦断面図である。

[0064] 本図に示す液体霧化装置は、超音波振動ユニット6と、薄板状の流路板27（液体供給部）と、流路板27を支持する流路板支持ブロック28（液体供給部支持ブロック）と、超音波振動ユニット6を支持する超音波振動ユニット支持ブロック16と、を備えている。

[0065] 流路板27には、液体供給用孔25a及び液体排出用孔25bが設けられている。

[0066] 流路板支持ブロック28は、中央部に貫通孔151を有するドーナツ形状（短い円筒形状）を有する。そして、流路板支持ブロック28は、下側ブロック28a、上側ブロック28b及びねじ28cを含む。下側ブロック28aと上側ブロック28bとの間には、流路板27が挟み込まれ、ねじ28cで絞め込まれて固定されている。

[0067] 下側ブロック28aには、液体供給配管1a及び残液排出配管1bが接続され、流路板27に液体を流すことができるようになっている。

[0068] 本実施例においても、微小液滴15は、実施例1と同様に、搬送ガス14に伴って一定方向に流れるため、周辺の気流からの影響を抑制することができる。

[0069] 図3Bは、図3Aの液体霧化装置を上方から見た縦断面図である。

[0070] 図3Bに示すように、下側ブロック28a（図3A）と上側ブロック28bとの間には、流路板27が挟み込まれ、ねじ28cで絞め込まれて固定されている。流路板27は、流路板支持ブロック28の貫通孔に、流路板27の微細孔形成部118（メッシュ部）と、その周辺に設けられた搬送用ガスを供給する搬送ガス用貫通孔26と、が配置されるように固定されている。

[0071] 図3Aに示すように、下側ブロック28aの貫通孔151には、超音波振動ユニット6を支持する超音波振動ユニット支持ブロック16が挿入されている。超音波振動ユニット支持ブロック16は、押付ばね17などにより図

中上方に向かう力が付与されている。これにより、超音波振動ユニット 6 の超音波振動ホーン 7 の先端部が流路板 2 7 の中央部に一定の押圧力で密着するように構成されている。

[0072] 本実施例においては、押付ばね 1 7 による押圧力は約 5 k N としたが、流路板 2 7 の材質や弾性などの物性、超音波振動ホーン 7 の先端部の接触安定性などを考慮して、適正な押圧力を選定することができる。

[0073] 搬送ガス 1 1 は、超音波振動ユニット 6 の周囲を流れ、実施例 1 と同様の搬送ガス噴出孔 1 3 (図 1 A) を通過し、流路板 2 7 に設けた 4 つの搬送ガス用貫通孔 2 6 から搬送ガス 1 4 として噴出する。

[0074] このように、実施例 2 においては、実施例 1 と比較すると、搬送ガス 1 1 は、搬送ガス噴出孔 1 3 に加え、搬送ガス用貫通孔 2 6 を通過するため、二段階で整流されるように構成されている。このため、実施例 2 においては、図 3 A に示すとおり、整流板を設けていない。もちろん、実施例 1 のような整流板を設けてもよい。

[0075] なお、実施例 2 の説明においては、実施例 1 と同様の構成については説明を省略している。

[0076] 超音波振動ユニット 6 の周囲に搬送ガス 1 1 を流すことで、超音波振動ユニット 6 の冷却効果も得られる。

[0077] 流路板 2 7 の微細孔からは、流路用スリット 2 4 の液体流路内を流れる液体が、超音波振動ホーン 7 の振動により噴出する。噴出した液体の微小液滴は、搬送ガス用貫通孔 2 6 から噴出する搬送ガスによって取り囲まれ、安定搬送される。

[0078] このような構成とすることで、噴出した微小液滴が周辺の気流の影響を受けることを抑制できる。また、搬送ガスとして窒素ガスなどの不活性ガスなどを使用すれば、引火性の高い液体を噴霧する場合に、液滴の着火などを防止することもできる。これらの効果は、実施例 1 と同様である。

[0079] 本実施例の流路板 2 7 は、平板状であるため、実施例 1 の液体配管 1 (図 1 A) よりも微細孔加工が容易である。また、本実施例においては、実施例

1 に比べ、流路板 2 7 と超音波振動ホーン 7 の先端部との接触面積が大きい
ため、接触状態が安定しやすい。このため、少量の液体を安定的に霧化する
ことが可能となる。さらに、本実施例においては、液体流路の壁面（流路板
2 7 の上面）から霧化する構造としていることから、微細孔形成部 1 1 8 で
霧化しきれなかった残液を排出管路側の液体排出用孔 2 5 b 及び残液排出配
管 1 b を介して排出できる。これにより、連続的に供給される液体試料 2 に
ついても、安定的な霧化を実現できる。

[0080] さらに、本実施例においては、液体排出用孔 2 5 b を微細孔形成部 1 1 8
の近くに設けているため、実施例 1 に比べ、液体流路の圧損を小さくする構
成を容易に実現できる。

実施例 3

[0081] 本実施例においては、実施例 2 と異なる点のみについて説明する。

[0082] 図 4 A は、実施例 3 の薄板状の流路板を示す上面図である。

[0083] 本図においては、実施例 2 の流路板（図 2 D）と異なり、流路板 2 7 の液
体流路の幅を微細孔形成部 1 1 8 の上流側と下流側とで変えている。すなわ
ち、下流側流路 2 4 b の幅を上流側流路 2 4 a の幅よりも大きくしている。
言い換えると、流路形成薄板の流路用スリットの幅を微細孔形成部 1 1 8 の
上流側と下流側とで変えている。また、液体排出用孔 2 5 b の直径は、液体
供給用孔 2 5 a の直径よりも大きくしてある。

[0084] この構成により、液体の粘性が高い場合等においても、流路板 2 7 の液体
流路における流路抵抗を小さくすることができる。これにより、霧化されず
に残った液体を速やかに排出でき、微細孔からの液体の漏出を防止すること
ができる。

[0085] 図 4 B は、本実施例の薄板状の流路板の変形例を示す断面図である。

[0086] 本図においては、図 4 A と異なり、流路板 2 7 の液体流路の高さを微細孔
形成部 1 1 8 の上流側と下流側とで変えている。すなわち、下流側流路 2 4
b の高さを上流側流路 2 4 a の高さよりも高くしている。

[0087] このような構造にするため、本図においては、積層する薄板の数を増やし

ている。具体的には、4枚の薄板を積層することにより流路板を形成している。すなわち、微細孔形成薄板20と供給・排出孔形成薄板22との間には、流路形成薄板21a（上側薄板）及び流路形成薄板21b（下側薄板）を重ねて設置している。流路形成薄板21aの流路用スリットは、微細孔形成部118の上流側及び下流側の全体に設けられている。一方、流路形成薄板21bの流路用スリットは、下流側流路を拡大するため、微細孔形成部118の下流側のみに設けられている。また、液体排出用孔25bの直径は、液体供給用孔25aの直径よりも大きくしてある。

[0088] なお、微細孔形成部118の下流側は、霧化されずに残った液体の排出用であるので、液体流路の断面積を大きくしても霧化機能への影響はほとんどない。微細孔形成部118の下流側の液体流路の断面積を大きくすることで、液体流路内の圧損を少なくできることから、図4Aの場合と同様に、近接する微細孔形成部118の流路内の圧力上昇を抑制することができる。

[0089] 本実施例（変形例を含む。）においては、液体試料の粘性などの物性の影響、液体試料の流量の増加により送液時の圧力上昇があっても、微細孔から液体試料が漏れ出し、超音波振動による霧化を阻害することがないようにすることができる。これにより、連続的に供給される試料液体を安定して霧化することができる。

実施例 4

[0090] 図5Aは、実施例4の液体霧化装置を示す要部断面図である。

[0091] 本図においては、薄板状の流路板27の微細孔形成部118の下流側であって超音波振動ホーン7の近くに液体排出用孔25bを設けている。霧化できなかった残液4は、超音波振動ホーン7の近くに排出されるようになっている。超音波振動ユニット支持部材9は、液体シールとしての作用を持たせるため、ゴム製の弾性体リングとしている。なお、残液4が排出口は、図中左方に設けてある。

[0092] このような構成により、薄板状の流路板27内の液体流路の圧損を小さくすることができる。

[0093] なお、超音波振動ホーン 7 の先端部や流路板 2 7 の下面などに残液 4 が付着する場合がありますが、そのような場合には、装置を使用しない時間に洗浄液を流すことにより、付着した残液 4 を除去してもよい。

[0094] 図 5 B は、本実施例の液体霧化装置の変形例を示す要部断面図である。

[0095] 本図においては、流路板 2 7 における微細孔形成部 1 1 8 の裏側、つまり超音波振動ホーン 7 の直上部に液体排出用孔を設けている。この構造では、超音波振動ホーン 7 の先端部と霧化する液体試料とが直接接触する。なお、この場合、微細孔形成部 1 1 8 と超音波振動ホーン 7 との間の領域も、流路板 2 7 における液体流路の内部に含まれるものとする。すなわち、この領域は、液体流路 2 4 c である。

[0096] これにより、霧化の効率が高くなる。つまり、超音波振動子に供給する電力を低減することができる。また、液体排出用孔 2 5 b が微細孔形成部 1 1 8 の位置にあるため、微細孔形成部 1 1 8 における液体の圧力が高くなることはないと考えられる。

実施例 5

[0097] 図 6 は、実施例 5 の分析装置を示すブロック図である。

[0098] 本図に示す分析装置 1 0 0 0 は、分析部 1 0 0 と、加熱部 2 0 0 と、液体霧化部 3 0 0 と、を備えている。液体霧化部 3 0 0 は、図 1 A 等 to 示す液体霧化装置を適用することができる。

[0099] 液体霧化部 3 0 0 で生成した液体試料の微小液滴を加熱部 2 0 0 に送って加熱することにより、液体試料に含まれる溶質成分の微粒子を生成し、分析部 1 0 0 でその成分を分析する。この場合においては、当該微小液滴又は当該微粒子をイオン化することが望ましい。

[0100] 以下、本開示の構成による効果について、まとめて説明する。

[0101] 本開示の液体霧化装置は、1 本の液体流路の途中に設けたメッシュ穴（微細孔）から送液されてきた液体試料を超音波霧化するように構成されている。このため、1 本の液体配管に異なる液体試料が連続的に送液されてきた場合も、それらの液体がほとんど混ざることなく、連続的に微小液滴を発生さ

せることができる。

[0102] また、送液される液体試料の種類が大きく変化して、霧化状態や霧化量が変化した場合であっても、霧化しなかった残液量が増えるだけで、安定的な連続的霧化は可能である。

[0103] 超音波噴霧する微細孔と振動面との隙間は、液体流路自体の寸法で規定されるため、液面の変動等を想定する必要がなく、安定した霧化を行うことができる。

[0104] また、液体流路の一部に微細孔を設けていることから、霧化しなかった残液が生じて、液体流路の下流側に排出されるため、送液量の増減が霧化に影響を与えることがない。

[0105] さらに、微細孔から生成される微小液滴は、搬送ガスにより一定方向に送られるため、種類が異なる微小液滴が分析装置への導入前に混ざり合うことも防止することが可能である。

[0106] 以上のように、本開示によれば、液体試料から低速度で飛行する微小液滴を形成できるとともに、連続的に供給される少量の各液体試料を混ざり合うことなく、連続的に霧化できる新たな霧化方式を提供することが可能である。

[0107] 液体試料から低速度で飛行する微小液滴を形成することができるため、形成された微小液滴をハンドリングするガス流速を遅くし、ガス量も少なくすることができる。結果として、質量分析装置に適用する場合においても、単位ガス量当たりの液滴数、つまり分析する試料成分量を多くすることができる。また、質量分析装置に導入するガス量が同一であれば、より多くの試料成分の分析が可能になり、分析感度を高めることが可能となる。

[0108] 本開示の液体霧化装置は、ガススプレー法等に比べ、液体試料から生成される微小液滴の速度を抑制することができる。

[0109] さらに、ハンドリングの難しい低速の微小液滴を、噴霧時に搬送ガス流で取り囲むように構成することで、低飛行速度の微小液滴を比較的容易にハンドリングすることができる。

- [0110] 液体配管の一部を浮遊状態で支持し、液体配管の壁面に微細メッシュ孔を設けることで、連続して供給される流量の少ない液体試料を安定に霧化することができる。一本の液体配管で連続的に霧化を行うことから、同じ液体配管に異なる液体試料を連続的に送っても、それらがほぼ混ざり合うことなく、連続的に霧化することが可能である。
- [0111] さらに、液体流路を超音波振動ユニットと別体とした構造にしているため、多種類の液体を液体流路に流すことで万一液体流路が汚染された場合も、汚染した液体供給部のみを交換すればよく、交換作業が容易となる。
- [0112] 本開示の液体霧化装置は、これまでに用いられなかった様々な分野や装置での活用での効果が期待できる。
- [0113] 大きな効果が期待できる装置の一例としては、液体クロマトグラフ質量分析装置のイオン源がある。液体クロマトグラフ質量分析装置では、少量の試料成分を含有する様々な液体試料が、液体クロマトグラフから質量分析装置のイオン源に送られてくる。イオン源では、これらの試料液体を数 μm 程度の微小液滴にし、電荷を付与するとともに、溶媒を加熱気化することで、含有試料成分のイオンを生成する。そして、生成されたイオンは、質量分析装置に導入され、成分の分析が行われる。
- [0114] 現在のイオン源では、液体クロマトグラフから送られてくる少量の試料液体を、直径数 μm 微小液滴に分解するために、エアスプレー法が用いられている。イオン化の効率などの点から、目標とする液滴径が数 μm と小さいために、エアスプレー法で使用する噴出ガス速度は数百 m/s 以上の超高速となっている。当然、使用するガスの流量は多くなる。さらに、形成される液滴の飛行速度も数百 m/s 以上となってしまう。このような高速で飛行する液滴に電荷付与や溶媒気化を行うことから、多くのエネルギーを必要とするだけでなく、イオン化そのものの不安定性要因となっているのが現状である。
- [0115] この液体クロマトグラフ質量分析装置のイオン源において、本開示の液体霧化装置を適用すれば、連続的に供給される試料液体を低速で微小液滴に霧

化できることから、ガス使用量が削減できるとともに、溶媒気化のエネルギーを小さくすることもできる。さらには、イオン化の安定性向上も期待できる。

[0116] 本開示の液体霧化装置は、塗料などの塗布に適用しても、新たな効果が期待できる。

[0117] 本開示の液体霧化装置は、インクジェットプリンタ等にも適用できる。すなわち、連続的に供給される液体試料が混ざることなく連続的に霧化できることから、一つの霧化ヘッドで複数色の塗布を行うことが可能となる。従来のカラー塗布では、色のイエロー、マゼンタ、シアンという色の3原色もしくは、それに黒色を組み合わせた4色を使って、様々な色の表現を行っている。しかし、より幅広い色表現をするためには、3原色もしくは黒を含めた4色での色表現ではなく、様々なインクでの塗布が有効である。現在の印刷装置などでは、6色インクなど用いているのはこのためである。しかしながら、現在の印刷で用いられる塗布方式では、使用する色ごとに塗布ヘッドが必要であるために、使用可能な色の数には限界がある。

[0118] 本開示の液体霧化装置では、連続して送られてくる液体試料がほとんど混ざることなく、連続して液滴化できることから、一つの液体配管、一つの塗布装置で様々な色のインクを塗布することが可能となる。印刷装置に適用すれば、一つのヘッドで様々な色のインクを塗布可能な印刷装置を実現できる可能性を有している。

[0119] 以上説明したように、本開示の液体霧化装置は、液体試料から低速度で飛行する微小液滴を形成できるとともに、連続的に供給される少量の各液体試料を混ぜり合いことなく、連続的に霧化できる新たな霧化方式を提供することができる。そして、本開示の液体霧化装置を利用することで、分析装置や印写塗布など様々な分野で活用と効果が期待できるものである。

[0120] 以下、本開示の望ましい実施形態についてまとめて説明する。

[0121] 液体霧化装置において、超音波振動ユニットと微細孔とは、液体流路を挟み込むように配置されている。

- [0122] 液体流路には、液体として、異なる2種類以上を連続して供給可能とし、これらの液体は、順次微細孔から微小液滴として放出される。
- [0123] 液体流路の流路断面積は、液体流路のうち上流側から少なくとも微細孔が設けられている位置までは一定である。
- [0124] 液体流路の流路断面積は、液体流路のうち微細孔が設けられている位置までの上流側よりも下流側の方が大きい。
- [0125] 液体霧化装置は、押付力付与部を更に備え、押付力付与部は、液体供給部と超音波振動ユニットとの間に所定の押付力を加えるものである。
- [0126] 液体霧化装置は、搬送ガスを供給する搬送ガス供給管を更に備え、微小液滴は、搬送ガスにより所定の方向に送られる。
- [0127] 超音波振動ユニットは、液体供給部と搬送ガス供給管との間に配置され、搬送ガスにより冷却されるように構成されている。
- [0128] 液体供給部は、液体の供給口及び排出口を有する。
- [0129] 液体供給部は、液体流路の流路断面が円形の管である。
- [0130] 液体供給部は、平板状であり、その内部に液体流路を有する。
- [0131] 液体供給部は、微細孔を有する微細孔形成薄板と、流路用スリットを有する流路形成薄板と、液体の供給口及び排出口を有する供給・排出孔形成薄板と、を含み、微細孔形成薄板と供給・排出孔形成薄板との間に流路形成薄板が挟み込まれた構成を有し、流路用スリットは、液体流路を構成する。
- [0132] 液体供給部には、微細孔を取り囲むように搬送ガス用貫通孔が形成されている。
- [0133] 液体霧化装置は、制御部を更に備え、制御部は、液体の種類に応じて、超音波振動ユニットの振動出力、周波数及び押圧力、液体の流量等のうち少なくとも一つ以上調整する。これにより、液体流路に供給される液体試料の種類による霧化量を安定化することが可能である。
- [0134] 液体霧化装置においては、送液される液体試料の種類が変化しても、基本的には安定連続霧化が可能である。したがって、液体試料の種類の変更に伴うプロセス制御の調整は、必要に応じて実施すればよい。

[0135] 液体霧化装置は、液体供給部を支持する液体供給部支持ブロックを更に備え、液体供給部支持ブロックは、貫通孔を有し、液体供給部は、貫通孔の内部に設置され、超音波振動ユニットは、貫通孔に挿入されている。

[0136] 超音波振動ユニットは、液体供給部の中央部に接触するように配置されている。

[0137] 液体霧化装置は、搬送ガスを供給する搬送ガス供給管を更に備え、搬送ガスは、超音波振動ユニットの周囲を通過し、微小液滴を伴って貫通孔から放出されるように構成されている。

[0138] 液体供給部は、貫通孔の内部に排出口を有する。

[0139] 分析装置は、液体霧化装置と、微小液滴の成分を分析する分析部と、を備える。

[0140] 分析装置は、微小液滴を加熱し、溶媒成分を気化させて、溶質成分の微粒子を生成する加熱部を更に備える。

[0141] 分析装置は、微粒子をイオン化するイオン生成部を更に備える。

符号の説明

[0142] 1 : 液体配管、1 a : 液体供給配管、1 b : 残液排出配管、2 : 液体試料、3 : 貫通孔横断部、4 : 残液、5 : 液体配管支持部、6 : 超音波振動ユニット、7 : 超音波振動ホーン、8 : 圧電素子、9 : 超音波振動ユニット支持部材、10 : 搬送ガス供給管、11、14 : 搬送ガス、12 : 整流板、13 : 搬送ガス噴出孔、15 : 微小液滴、16 : 超音波振動ユニット支持ブロック、17 : 押付ばね、18、118 : 微細孔形成部、19、119 : 微細孔、20 : 微細孔形成薄板、21、21 a、21 b : 流路形成薄板、22 : 供給・排出孔形成薄板、23 : 固定用貫通孔、24 : 流路用スリット、24 a : 上流側流路、24 b : 下流側流路、24 c : 液体流路、25 a : 液体供給用孔、25 b : 液体排出用孔、26 : 搬送ガス用貫通孔、27 : 流路板、28 : 流路板支持ブロック、28 a : 下側ブロック、28 b : 上側ブロック、28 c : ねじ、51、151 : 貫通孔、100 : 分析部、200 : 加熱部、300 : 液体霧化部、1000 : 分析装置。

請求の範囲

- [請求項1] 液体流路を有する液体供給部と、
 前記液体供給部に接触するように配置された超音波振動ユニットと、
 を備え、
 前記液体供給部は、前記液体流路の内部と外部とを連通する微細孔を有し、
 前記超音波振動ユニットは、前記液体流路を流れる液体に振動を付与するように構成され、
 前記液体は、前記微細孔から微小液滴として放出される、液体霧化装置。
- [請求項2] 前記超音波振動ユニットと前記微細孔とは、前記液体流路を挟み込むように配置されている、請求項1記載の液体霧化装置。
- [請求項3] 前記液体流路には、前記液体として、異なる2種類以上を連続して供給可能とし、
 これらの液体は、順次前記微細孔から前記微小液滴として放出される、請求項1記載の液体霧化装置。
- [請求項4] 前記液体流路の流路断面積は、前記液体流路のうち上流側から少なくとも前記微細孔が設けられている位置までは一定である、請求項1記載の液体霧化装置。
- [請求項5] 前記液体流路の流路断面積は、前記液体流路のうち前記微細孔が設けられている位置までの上流側よりも下流側の方が大きい、請求項1記載の液体霧化装置。
- [請求項6] 押付力付与部を更に備え、
 前記押付力付与部は、前記液体供給部と前記超音波振動ユニットとの間に所定の押付力を加えるものである、請求項1記載の液体霧化装置。
- [請求項7] 搬送ガスを供給する搬送ガス供給管を更に備え、
 前記微小液滴は、前記搬送ガスにより所定の方向に送られる、請求

項 1 記載の液体霧化装置。

[請求項8] 前記超音波振動ユニットは、前記液体供給部と前記搬送ガス供給管との間に配置され、前記搬送ガスにより冷却されるように構成されている、請求項 7 記載の液体霧化装置。

[請求項9] 前記液体供給部は、前記液体の供給口及び排出口を有する、請求項 1 記載の液体霧化装置。

[請求項10] 前記液体供給部は、前記液体流路の流路断面が円形の管である、請求項 1 記載の液体霧化装置。

[請求項11] 前記液体供給部は、平板状であり、その内部に前記液体流路を有する、請求項 1 記載の液体霧化装置。

[請求項12] 前記液体供給部は、前記微細孔を有する微細孔形成薄板と、流路用スリットを有する流路形成薄板と、前記液体の供給口及び排出口を有する供給・排出孔形成薄板と、を含み、

前記微細孔形成薄板と前記供給・排出孔形成薄板との間に前記流路形成薄板が挟み込まれた構成を有し、

前記流路用スリットは、前記液体流路を構成する、請求項 1 1 記載の液体霧化装置。

[請求項13] 前記液体供給部には、前記微細孔を取り囲むように搬送ガス用貫通孔が形成されている、請求項 1 2 記載の液体霧化装置。

[請求項14] 制御部を更に備え、

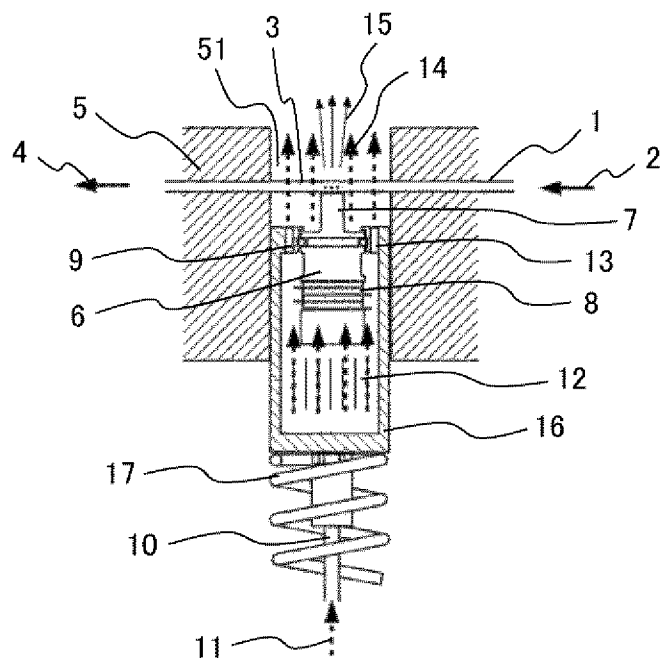
前記制御部は、前記液体の種類に応じて、前記超音波振動ユニットの振動出力、周波数及び押圧力並びに前記液体の流量のうち少なくとも一つ以上調整する、請求項 6 記載の液体霧化装置。

[請求項15] 前記液体供給部を支持する液体供給部支持ブロックを更に備え、
前記液体供給部支持ブロックは、貫通孔を有し、
前記液体供給部は、前記貫通孔の内部に設置され、
前記超音波振動ユニットは、前記貫通孔に挿入されている、請求項 2 記載の液体霧化装置。

- [請求項16] 前記超音波振動ユニットは、前記液体供給部の中央部に接触するように配置されている、請求項 1 5 記載の液体霧化装置。
- [請求項17] 搬送ガスを供給する搬送ガス供給管を更に備え、
前記搬送ガスは、前記超音波振動ユニットの周囲を通過し、前記微小液滴を伴って前記貫通孔から放出されるように構成されている、請求項 1 5 記載の液体霧化装置。
- [請求項18] 前記液体供給部は、前記貫通孔の内部に排出口を有する、請求項 1 5 記載の液体霧化装置。
- [請求項19] 請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の液体霧化装置と、
前記微小液滴の成分を分析する分析部と、を備える、分析装置。
- [請求項20] 前記微小液滴を加熱し、溶媒成分を気化させて、溶質成分の微粒子を生成する加熱部を更に備える、請求項 1 9 記載の分析装置。
- [請求項21] 前記微粒子をイオン化するイオン生成部を更に備える、請求項 2 0 記載の分析装置。

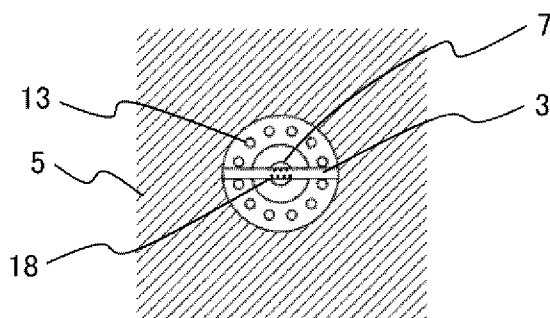
[図1A]

1A



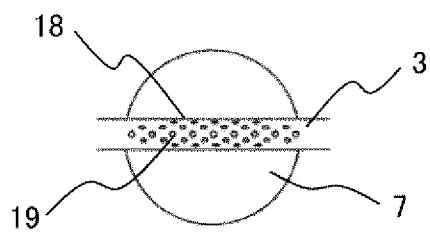
[図1B]

图 1B



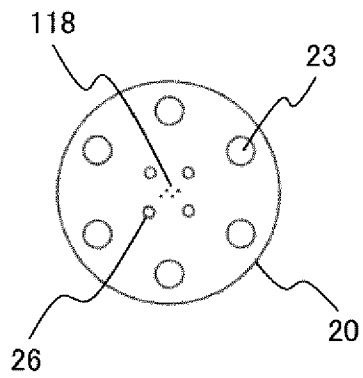
[図1C]

1C



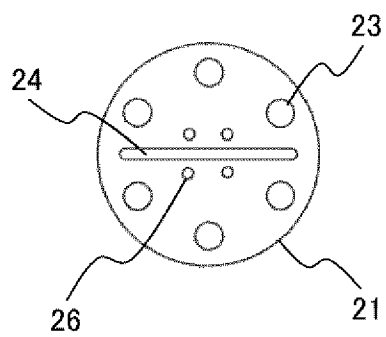
[図2A]

図 2A



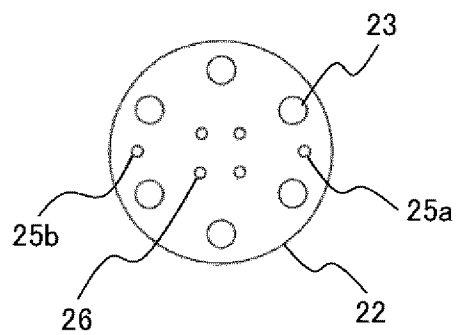
[図2B]

図 2B



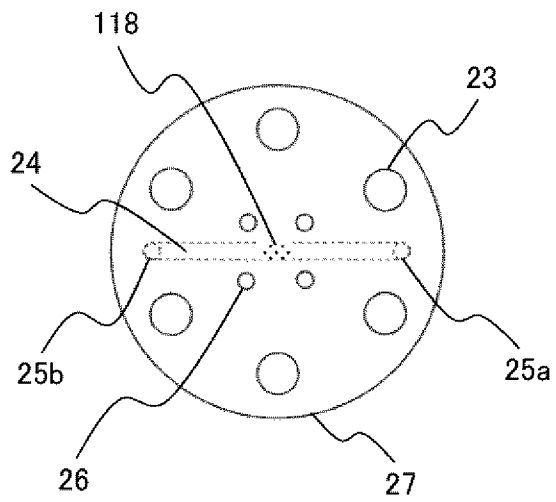
[図2C]

図 2C



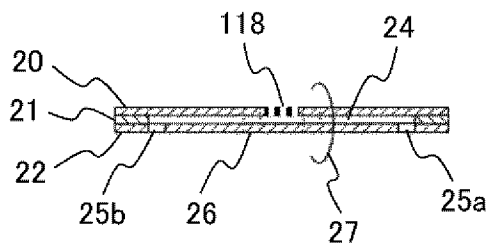
[図2D]

図 2D



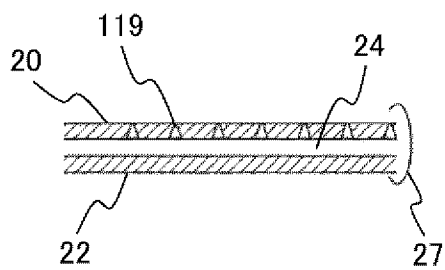
[図2E]

図 2E



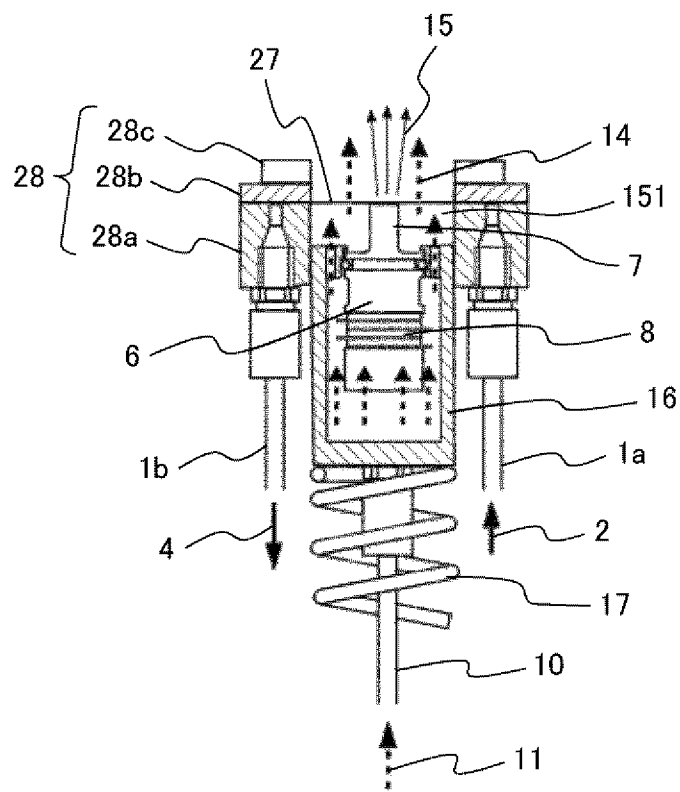
[図2F]

図 2F



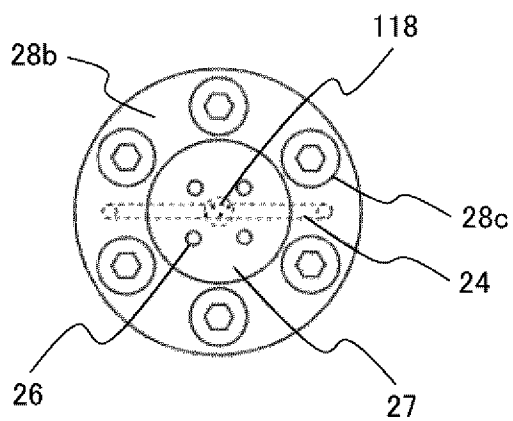
[図3A]

図 3A



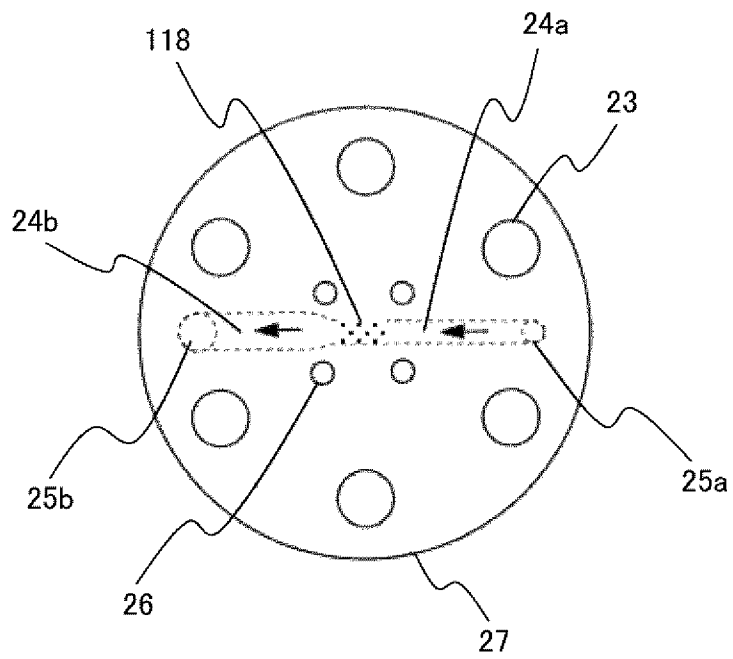
[図3B]

図 3B



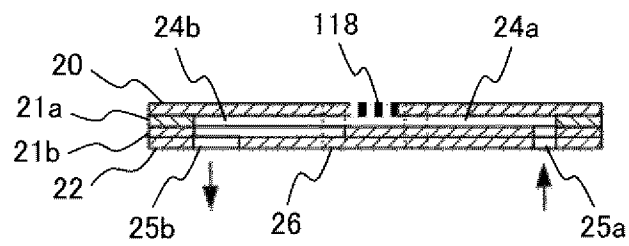
[図4A]

図 4A



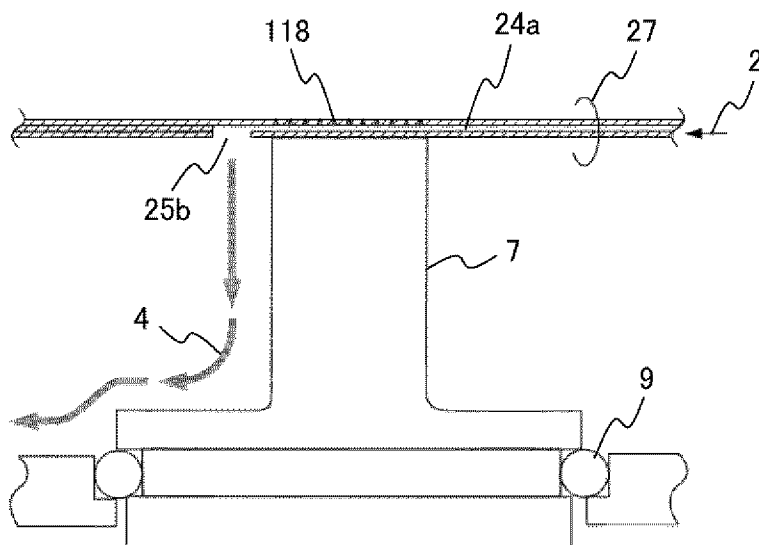
[図4B]

図 4B



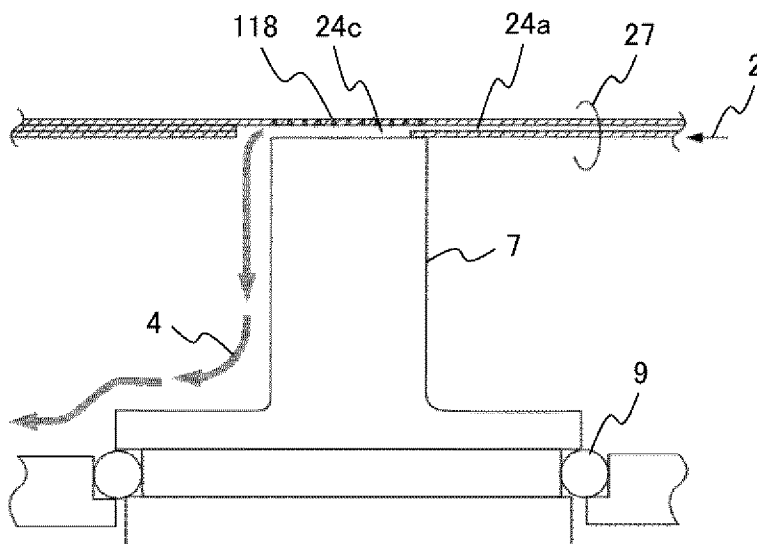
[図5A]

図 5A



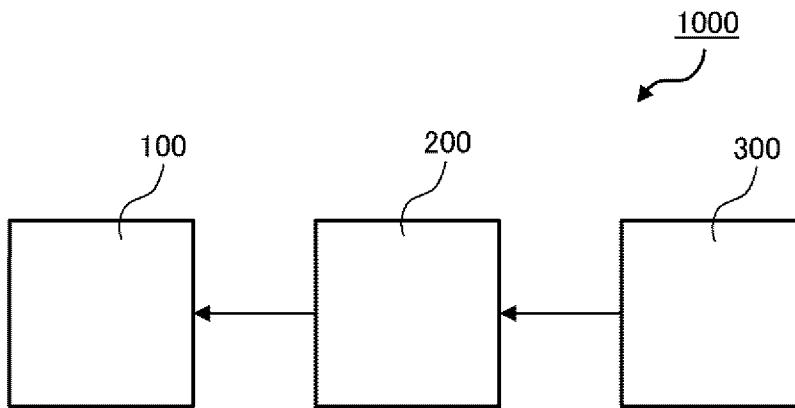
[図5B]

図 5B



[図6]

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 27/62**(2021.01)i

FI: G01N27/62 G

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/62-27/70; G01N1/00-1/44; H01J49/00-49/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-257407 A (OLYMPUS CORP.) 22 September 2005 (2005-09-22)	1-21
A	JP 2022-25273 A (SEIKO EPSON CORP.) 10 February 2022 (2022-02-10)	1-21
A	JP 2015-31650 A (SHISEIDO CO., LTD.) 16 February 2015 (2015-02-16)	1-21
A	US 2018/0236470 A1 (SUNCHROM WISSENSCHAFTLICHE GERATE GMBH) 23 August 2018 (2018-08-23)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 November 2022

Date of mailing of the international search report

08 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032484

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-257407	A	22 September 2005	(Family: none)	
JP	2022-25273	A	10 February 2022	US	2022/0034782 A1
JP	2015-31650	A	16 February 2015	(Family: none)	
US	2018/0236470	A1	23 August 2018	WO	2017/025205 A1
				EP	3334537 A1
				DE	102015113170 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 27/62(2021.01)i FI: G01N27/62 G										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N27/62-27/70; G01N1/00-1/44; H01J49/00-49/48										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2005-257407 A (オリンパス株式会社) 22.09.2005 (2005 - 09 - 22)	1-21								
A	JP 2022-25273 A (セイコーエプソン株式会社) 10.02.2022 (2022 - 02 - 10)	1-21								
A	JP 2015-31650 A (株式会社 資生堂) 16.02.2015 (2015 - 02 - 16)	1-21								
A	US 2018/0236470 A1 (SUNCHROM WISSENSCHAFTLICHE GERATE GMBH) 23.08.2018 (2018 - 08 - 23)	1-21								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 01.11.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 将志 2W 4636 電話番号 03-3581-1101 内線 3258									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/032484

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2005-257407	A	22.09.2005	(ファミリーなし)			
JP	2022-25273	A	10.02.2022	US	2022/0034782	A1	
JP	2015-31650	A	16.02.2015	(ファミリーなし)			
US	2018/0236470	A1	23.08.2018	WO	2017/025205	A1	
				EP	3334537	A1	
				DE	102015113170	A1	